



TITLE:

Development of Novel Conjugated Compounds Based on Characteristics of Gallium Element(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Takuya, Matsumoto

CITATION:

Takuya, Matsumoto. Development of Novel Conjugated Compounds Based on Characteristics of Gallium Element. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19005>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	松本 拓也
論文題目	Development of Novel Conjugated Compounds Based on Characteristics of Gallium Element (ガリウム原子の特性を活用した共役系化合物群の創出)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本博士学位論文は、13 族第 4 周期のガリウム元素を共役系ユニットに導入した共役系化合物・高分子の設計・合成の検討や、合成した化合物の光学的・電気化学的特性の評価、ガリウム原子が共役系ユニットに与える影響について、実験結果・理論計算結果の両面から論じた考察を纏めたものであり、全 6 章からなっている。一般的な有機ガリウム化合物は空気や水に対して非常に不安定であり、直ちに分解されるが、本博士学位論文では、分子設計を駆使することでガリウム部位を保護し、空気や水の存在下でも容易に取り扱えるガリウム含有共役系化合物を合成し、その物性の評価・比較を検討している。特に、重原子効果や軌道の大きさ・柔らかさといった高周期 13 族元素のガリウムの特有の性質を利用した化合物の設計・合成・物性評価を報告している。本博士学位論文では、種々のカップリング反応による高分子化も検討し、ガリウム含有共役系化合物の高い汎用性も示されている。ガリウムを共役系ユニットに導入することで、他のヘテロ原子では達成困難なガリウム特有の機能を有する材料化合物の創出を試みている。</p> <p>第 1 章では、青色発光材料として知られているポリフルオレンの基本ユニットにガリウムを導入したガラフルオレンを設計・合成し、光学特性を詳細に評価した。合成したガラフルオレンは、立体障害や窒素原子の配位により水や空気に対し高い安定性を示すことが明らかとなった。測定条件により、通常室温空気下では一重項励起状態からの蛍光発光が観測され、極低温下では三重項励起状態からのりん光発光、ホウ素系の強いルイス酸を加えることで三重項のエキサイプレックスからの発光が確認された。このように通常の蛍光に加え、重原子であるガリウムを導入したことで、三重項を経由した発光が確認できた。</p> <p>第 2 章では、第 1 章で示したガラフルオレンと同じ分子骨格に、13 族元素であるホウ素・アルミニウム・ガリウム・インジウムを導入したフルオレン骨格を合成し、その物性を評価・比較した。理論計算を用いて励起状態における構造・電子状態について詳細に評価した。導入する 13 族元素の高周期化に伴い、13 族原子の構造が正四面体構造から平面三配位構造へと変化し、発光において三重項からのりん光発光の寄与の増大が確認された。理論計算により、ホウ素を含むフルオレン骨格では、励起状態の構造が基底状態とは大きく異なり、ホウ素－窒素結合が開裂していることが示唆された。これについては、ホウ素と窒素の弱い静電相互作用によって、その開裂が引き起こされ、ホウ素を含むフルオレンの発光が消光する原因となっているという説明を与えている。同じ 13 族元素でも、元素の種類により物性が大きく異なっていることが確認された。</p> <p>第 3 章では、重合官能基を持つガラフルオレンと様々なモノマーをパラジウム</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	松本 拓也
<p>触媒により共重合し、ガラフルオレンユニットを含む種々の共役系高分子を合成した。ガラフルオレンユニットとモノマーとの主鎖における共役の拡張の調整により、発光色を青色から赤色までの幅広い波長領域で制御することに成功した。モノマーユニットとしてベンゾトリアゾールを有する高分子において、溶液状態とフィルム状態で発光色が大きく異なり、フィルム状態でJ会合体を形成していることが確認された。電気化学的測定から、ガラフルオレンユニットが共役系内で電子供与性を示すことが明らかとなった。これにより、ガラフルオレンユニットは種々の機能性高分子材料の合成に適応可能であり、それらの物性に対してガラフルオレン特有の性質の付与が可能であることが明らかとなった。</p> <p>第4章では、四配位ガリウムを含むガロール骨格にチオフェン環が縮環したジチエノガロールを合成し、物性を評価した。ジチエノガロールは、$\sigma^*-\pi^*$共役を示すジチエノシロールよりも狭いバンドギャップを持ち、ガリウム原子がチオフェン部位への共役に寄与しているとともに、高い発光量子収率を示すことが確認できた。合成したジチエノガロールの最高占有軌道(HOMO)の準位が高く、強い電子供与性を示す窒素原子を含むジチエノピロールよりも高い HOMO 準位を持つことが確認できた。ジチエノガロールの四配位ガリウムは強い電子供与性を有することが明らかとなった。</p> <p>第5章では、三配位・四配位・五配位状態のガリウムを有するジベンゾガレピンを合成した。合成した化合物は立体障害や配位状態・共役効果により安定化され、すべて空気や水に対して非常に高い安定性を示した。単結晶 X 線構造解析の結果から高い平面性が確認され、理論計算で予測されていた平面構造を有するジベンゾガレピンの合成に成功した。立体的効果やガリウムへの配位構造により対称性を向上させることで、七員環部位の高い平面性を実現した。特に三配位ガリウムを含むジベンゾガレピンは、完全な平面構造を示した。ガリウムを高配位の五配位状態にすることでも、高い平面性を実現できた。</p> <p>第6章では、高分子主鎖の共役系内に四配位ガリウムを導入した高分子を合成し、高分子主鎖上での共役の広がりについて、実験及び理論計算によって評価した。同じ 13 族元素の四配位ホウ素では、ホウ素の空の p 軌道に電子が入り込むため、ホウ素上で完全に主鎖共役が切断されてしまう。四配位ガリウムを含む高分子では、四配位ガリウムを介した主鎖共役の拡張がモデル分子との光学測定の比較により確認された。理論計算によって、四配位ガリウム上への分子軌道の分布や合成した高分子の大きなバンド幅を考察し、主鎖共役の拡張を明らかにした。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本学位論文は、ガリウム特性を活かした共役系化合物の興味深い構造や電子的特性に関する研究の成果について纏められている。高い安定性を付与するための分子設計や様々な誘導体への変換といった高い汎用性を基軸に、ガリウム元素の共役系ユニットへの電子的影響について検討している。ガリウム元素の特性として、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ガリウムの重原子効果による三重項を経由した発光特性について、第1章および第2章で評価している。安定なガラフルオレンを合成し、その発光挙動を他の13族元素と評価・比較することで、三重項からの発光成分の寄与の増加を明らかにしている。ガリウムの重原子効果によって、ガラフルオレンの三重項励起状態からのりん光発光が増強されていることを見出した。
2. ガリウムの軌道の柔軟性を利用した構造制御について、第2章および第5章で論じている。第2章において他の13族元素と比較することで、13族元素の高周期化に伴い、軌道の柔軟性による13族元素の構造の平面性の向上が確認された。第5章ではガリウムの軌道の大きさを利用して、様々な配位数のガリウム化合物を合成し、その配位形態の変化による共役系ユニットの構造制御を検討した。
3. ガリウムの電子供与性について、第3章・第4章で論じている。他のヘテロ元素を含む類似の骨格の化合物と比較して、ガリウムを含む高分子や化合物の最高占有分子軌道のエネルギー準位が高いことから、ガリウムの強い電子供与性を見出した。
4. ガリウムを介した共役について、第4章・第6章で纏められている。光学測定や理論計算の結果から、合成したガリウム含有化合物は最低非占有分子軌道において、ガリウムと共役系ユニットの間に比較的強い電子的相互作用が確認された。そのことから四配位ガリウムを介した共役の拡張を見出した。

本博士学位論文は、これまで有機材料化合物としてほとんど注目されていなかったガリウム含有共役系化合物に焦点をあて、ガリウム特性を活かした構造・物性について検討・評価している。見出された物性は、他のヘテロ元素では達成困難なガリウム特有の性質である。元素化学の観点からも有用かつ興味深い成果であるとともに、有機材料化学の分野に新たな設計指針を与える知見をもたらした。

本学位論文は、学術上、有意義な知見を多く含んでいる。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年2月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、学位本論文は、京都大学学位規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。